

*See English Equivalent US 4, 417, 068*

**PROCESS FOR ADDING ORGANOSILICONE COMPOUND HAVING SIH GROUP  
TO COMPOUND HAVING OLEFIN DOUBLE BOND**

**Publication number:** JP58046094

**Publication date:** 1983-03-17

**Inventor:** HANSUUYOHAHIMU KORUMAIERU;  
RORUFUUEIETAA RANGENHAAGEN

**Applicant:** GOLDSCHMIDT AG TH

**Classification:**

**- International:** *B01J27/00; C07F7/08; C08G77/00; C08G77/38;  
C08G77/46; C08L83/00; C08L83/04; C08L83/07;  
B01J27/00; C07F7/00; C08G77/00; C08L83/00; (IPC1-  
7): B01J31/18; C07F7/08; C08G77/40*

**- European:** C08G77/38; C08G77/46; C08L83/00; C08L83/04

**Application number:** JP19820148451 19820826

**Priority number(s):** DE19813133869 19810827

**Also published as:**



EP0075703 (A1)

US4417068 (A1)

DE3133869 (C1)

**Report a data error here**

Abstract not available for JP58046094

---

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—46094

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 07 F 7/08  
C 08 G 77/40  
// B 01 J 31/18

識別記号

庁内整理番号

7329—4H

7019—4J

7059—4G

⑭ 公開 昭和58年(1983)3月17日

発明の数 1

審査請求 有

(全 8 頁)

⑮ オレフィン二重結合を有する化合物に、Si  
H基を有する有機硅素化合物を付加させる方  
法

⑯ 特 願 昭57—148451

⑰ 出 願 昭57(1982)8月26日

優先権主張 ⑱ 1981年8月27日 ⑲ 西ドイツ  
(DE) ⑳ P3133869.0

㉑ 発 明 者 ハンス・ヨハヒム・コルマイエ  
ル  
ドイツ連邦共和国エツセン・バ  
ルクホルストリユツケン27

㉒ 発 明 者 ロルフ・ディエター・ランゲン  
ハーゲン  
ドイツ連邦共和国ハツティンゲ  
ン・ニーダーヴニゲルン・カム  
プストラーセ5

㉓ 出 願 人 テーハー・ゴールドシュミット  
・アクチエンゲゼルシャフト  
ドイツ連邦共和国エツセン1ゴ  
ールドシュミットストラーセ10  
0

㉔ 代 理 人 弁理士 浅村皓 外4名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

オレフィン二重結合を有する化合物に、SiH基  
を有する有機硅素化合物を付加させる方法

## 2. 特許請求の範囲

## (1) 一般式



(式中、Yは白金-又はパラジウム根を、Xは塩  
素-、臭素-、又はヨウ素根、あるいはNO<sub>2</sub>-基  
を示す。)の化合物を触媒として好適量使用する  
ことを特徴とする、SiH-基を有しているが、Si-  
原子から分裂後は陽子受容体として反応する置換  
基を有していないシラン又はシロキサンを、白金  
触媒の存在下で、オレフィン二重結合を有する  
化合物に付加させる方法。

## (2) 触媒として



を使用することを特徴とする、特許請求の範囲(1)  
に記載の方法。

## (3) シス型の触媒を使用することを特徴とする、

特許請求の範囲(1)又は(2)に記載の方法。

(4) シラン又はシロキサン中のSiH-基1モル当  
り、10<sup>-3</sup>ないし10<sup>-8</sup>モルの触媒を使用するこ  
とを特徴とする、特許請求の範囲(1)ないし(3)のい  
ずれか1つに記載の方法。

(5) シラン又はシロキサン中のSiH-基1モル当  
り、10<sup>-3</sup>ないし10<sup>-8</sup>モルの触媒を使用するこ  
とを特徴とする、特許請求の範囲(1)ないし(4)のい  
ずれか1つに記載の方法。

(6) オレフィン二重結合を有する化合物中に触媒  
を分散して、SiH-基を有するシラン又はシロキ  
サンを添加することを特徴とする、特許請求の範  
囲(1)ないし(5)のいずれか1つに記載の方法。

(7) 反応に関しては不活性な溶剤の存在下で付加  
反応を行わせることを特徴とする、特許請求の範  
囲(6)に記載の方法。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は、SiH-基を有しているが、Si-原子  
から分裂後は陽子受容体として反応する置換基を  
有していないシラン又はシロキサンを、白金触

媒の存在下で、オレフィン二重結合を有する化合物に付加させる方法に関する。

1つ又はそれ以上のオレフィン二重結合を有する化合物へ、SiH-基を有するシラン又はシロキサンを付加させるための白金触媒の利用については既に知られており、例えば「シリコンの化学と技術」("Chemie und Technologie der Silicone"), Verlag Chemie, 1960, 43頁、また、特許文献においては、例えばドイツ国特許公開第2,646,726号公報に記載されている。これらにおいては、 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ が重用される触媒として指名されている。

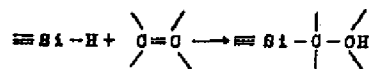
もしオレフィン二重結合を有する化合物が、付加反応に対してSiH-基と競争反応しうる基を有していないならば、この付加反応は著しい副生成物の生成なしに進行する。これに加えて、炭化水素に結合しているヒドロキシル基も特に考慮すべきである。これらの相互に競争する反応は次のように表わされる。

#### (1) 付加反応

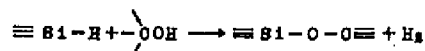
例えば化粧品、ワニス及び繊維工業における界面活性剤と同様に重要な役割を演じている。

それ故に、一方では、オレフィン二重結合へのSiH-基の付加に関して高い活性を示し、他方では、SiH-基とOOH-基との反応の形で起る前述の競争反応のほかに、組込まれたシラン-又はシロキサンの内部での不均化反応もまた避けるべきであるところの副反応はわずかしき生じない触媒に対する要求が起っている。以下において、シランあるいはシロキサンが存在する混合物への、通常の方法による、SiH-基の分布変化を理解することができる。

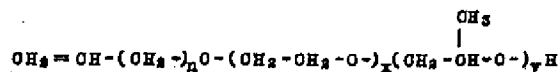
更に副反応あるいは後続反応として、組込まれたアリル基のプロペニル基への変化及びプロペニルエーテル基によるアセタル生成を経て、OH-末端基を有する付加反応生成物の網状化の可能性がある。この両者の反応は、例えば  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$  のような酸性触媒によつて促進され、また、一方ではSiH-基の不十分な置換、他方では最終製品の粘度上昇という結果に導く。



#### (2) 競争反応



実際には、同時にヒドロキシル基又は他の反応基を有している、オレフィン系不飽和化合物に、水素シラン又は水素シロキサンが付加されるに違いないということがしばしば生じて来る。このような反応の例として、アルコール、又は一般式



(式中、nは0から10までを、xは0から100までを、yは0から100までを表わし、もしx及びyが0ならばnは1より大きい又は等しい)のポリエーテルへの水素シロキサンの付加がある。水素シロキサンによるポリエーテルアルコールのこのような置換生成物は、ポリウレタン発泡体製造における泡安定剤として、恰も他の利用分野、

オレフィン二重結合へのSiH-基の付加に対して特に選択的な触媒であつて、それによつて前述の副反応及び後続反応が避けられるものを見出すとする課題が本発明の根拠となつている。

この課題は、オレフィン二重結合へのSiH-付加工程において、触媒として一般式



(式中、Yは白金-又はパラジウム根、Xは塩素-、臭素-、又はヨウ素根あるいはNO<sub>2</sub>-根である。)なる化合物を好適量使用することによつて解決できるということが発見されたことは驚くべきことである。

特に優先的に、白金含有触媒が使用される。

この触媒はシス型又はトランス型の立体異性体として存在しうる。この場合、シス型で存在する化合物が特に効果がある。

配向されるべき白金触媒量は反応相手の反応性と分子量とに順応する。一般に、シラン又はシロキサン中のSiH-基1モル当り、前述の触媒  $10^{-2}$  ないし  $10^{-5}$  モル、特に  $10^{-3}$  ないし  $10^{-4}$  モル

を使用する。

シラン又はシロキサン中に存在する SiH-基ができるだけ定量的に反応することを確実にするために、通常方法で、オレフィン二重結合を有する化合物の過剰を配合することになる。

SiH-基を有する不飽和オレフィン化合物の過剰部分間の反応が、できるだけ均一に起るようになるため、オレフィン結合を有する化合物と一緒に触媒を用意し、水系シラン又は水系シロキサンを徐々に加えることは、この反応を誘導するのに有効である。この触媒はオレフィン結合を有する化合物に全部又は部分的に溶解できる。触媒の溶解度はオレフィン二重結合を有する化合物の極性に依存する。例えばオレフィン二重結合を有する化合物において、上述の不飽和ポリエーテルアルコールのような、同時にヒドロキシル基を有するものを扱う場合は、触媒の溶解度を充分に満すことができる。ヒドロキシル基の占有率が、例えば比較的高い分子量に制約されて低い場合、あるいは、ヒドロキシル基が全く存在しない場合は、

触媒の溶解度は低減して、触媒用に溶剤を添加使用することが好都合となる。本発明に適する溶剤の例としてジメチルフォルムアミドを挙げることができる。

反応相手に関して不活性である溶剤を選択すれば、反応全体を1つの溶剤の中で進めることができるのは自明のことである。このような溶剤の例としては特にベンゾール、トルオールおよびキシロールがある。

所望の付加反応は室温でも開始するが、やはりより高い温度を適用する方が適正である。25℃から150℃までの温度、特に50℃と120℃の間がよく用いられている。溶剤の使用に際して、温度の上限はその沸点によつて与えられる。

本特許請求の上位概念で要求されているように、Si-原子によつて分裂されて、陽子受容体として反応する置換体を含むしないシラン又はシロキサンでなくてはならない、何故ならば、陽子受容体は触媒と反応することができて不活性化するからである。比較的多量に用いることは許容されない。

このような例として、Si-ハロゲン基、Si-スルホン酸基、Si-硫酸基などがある。

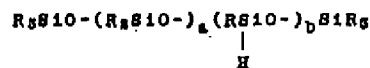
本発明による方法で使用しようとする、一般式



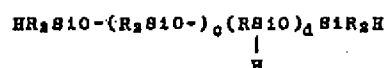
なる触媒は既に知られており、Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 第8版、第68巻、D編、(1957年)に記載されている。同様に反応相手、すなわち、SiH-基を有するシラン又はシロキサン、同じくオレフィン二重結合を有する有機化合物の製法も知られている。シラン又はシロキサンは、例えば、"Chemie und Technologie der Silicone", Verlag Chemie, (1960年)なる書籍に記載されている。

SiH-基を有する、適正な硅素有機化合物の例として下記のものがある：

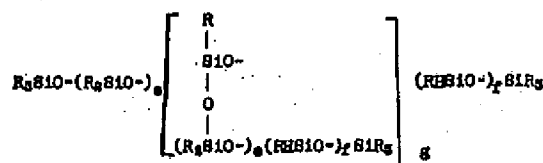
- モノマーのシラン、(例)  $R_3SiH$ ;  $R_2SiH_2$ ;  $RSiH_3$ ;
- 環状シラン、 $(RHSiO)_4$ ;  $(RHSiO)_5$ ;
- 直鎖状又は分岐オリゴマーあるいは高分子シロキサン



$$a \geq 0 \text{ および } b \geq 1$$



$$c \geq 0 \text{ および } d \geq 0$$



$$e \geq 0, f \geq 1 \text{ および } g \geq 1$$

こゝにおいて前述の式中で、基 R は下記のものを表示する。すなわち、1ないし8個の炭素原子を有するアルキル基のように、付加反応を妨害しない基、3-クロロプロピル、1-クロルメチル、3-シアノプロピル基のように、1ないし8個の炭素原子を有する置換アルキル基、フェニル基のようなアリル基、ベンジル基のようなアラキル基、エトキシ-又はエトキシプロピル基の

ようなアルコキシ-又はアルコキシアルキル基などである。更に分子Rの内部において、また種々の表示をとることができるが、しかしすべての基R又はその大多数がメチル基の表示を有する化合物が重用される。

オレフィン二重結合を有する適正なる炭素有機化合物の例として、下式の化合物がある。

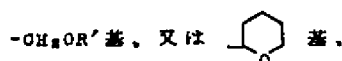
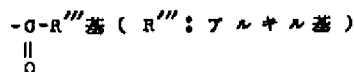


式中、x: 0 から 100 までの数、

y: 0 から 100 までの数、

R': 要すれば、1 から 4 個までの炭素原子を有する置換アルキル基、

R'': 水素基又は 1 から 4 個までの炭素原子を有するアルキル基、



の選択性は明らかである。同時になんらの網状化反応も観測されず、得られる歩留りも高い。これに対して、等しい条件下で触媒として

$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  を添加すると、金体としてわずかの置換しか得られず、また触媒量を増大すると、副反応又は拡張反応の結果として粘度が上昇して反応沈殿物の完全ゲル化にまで至る最終生成物が得られる。

もしオレフィン二重結合を有する化合物中に保有されるヒドロキシル基が、第1級ヒドロキシル基の形でなく第2級ヒドロキシル基の形で存在するならば、触媒の選択性は勿論なほ一層顕著なものとなる。

本発明に基く方法において添加された触媒を、付加反応後に再び最終生成物から分離することは合目的的である。

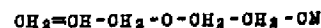
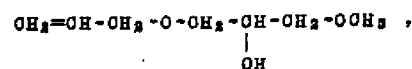
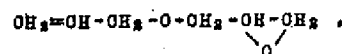
これに対して例えばベントナイトのような、触媒を沈澱させる尹通助材を用いて反応沈殿物を取扱うといったことも適した方法である。尹通助材と触媒は尹通によつて一緒に分離できて、その上

ベンジル基又は  $-\text{O}-\text{NH}-\text{R}'$  基のようなアルキル

ルアリル基、

を示す。

更に下式の化合物に適合する例として、



がある。

本発明に基く方法において添加される触媒は、付加反応に対して要求される高い選択性を示し、高い反応歩留りに導き、シロキサン成分内部で起りうべき不均化反応を避ける。

1分子当り10個以上のSiH-基を有するポリシロキサンは、ゲル化せずに、アリルから出発したポリエーテルモノオールと置換できるということによつて、本発明の方法通りに使用される触媒

触媒として組込まれた白金の回収も可能となる。

本発明に基く方法は以下の例によつてより詳しく説明される。アルカリ性触媒でロ-ブタノールでもつて、得られた反応生成物を処理して、なお分離可能な水素の量を容量的に定量することによつて、実施例に挙げられているSiH-置換百分率は間接的に決定されている。

#### 実施例1~11

かきまぜ器、温度計、ガス導管及び蒸溜噴き出し管を準備した4つ口フラスコ内で、そのOH-基は第2級で、またそのポリオキシアルキレン部分は、エチレンオキシド78重量%とプロピレンオキシド22重量%とでできている、ヨウ素価289のアリルポリエーテルモノオール280g (SiHに關し約25原子価%過剰)を、トルオール520cc中に用意した。窒素雰囲気でトルオール150ccを、水の共沸分離のために溜出した。その後、フラスコには逆流冷却器を取付け、置換反応の進行中、器具によつて窒素を導入した。105℃の温度で実験1から11までは、 $\text{Ois}-(\text{PtCl}_2(\text{NH}_3))_2$ 、

$H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$  (1-プロパノール中10%濃度)、又は  $Ois-[Pt(NO_3)_2(NH_3)_2]$  の形で種々の白金量を添加して5分間かき混ぜた。ところで、平均的な化学式



を有するシロキサン9.2gを差当り20分間で滴注した。シロキサンの滴注終了直後及び1, 2.5時間後、部分的には4時間後に、SiH-置換を測定した。反応後、沈殿物に60℃で3.7gのペントナイトを混合して1時間かき混ぜ、適宜に尹過し、70℃、約20 mbrで蒸留してトルオール不在とした。

種々の量の個々の触媒にて得られた結果は、後続の表に示されている。よりよい比較ができるよう、ここでは、後述示す実施例の場合のように、触媒量は置換反応の両成分の量に対して白金のppmで記載した。

最終生成物のSiH-置換量と粘度について、表中に報告されているデータは、本特許請求の化合物の長所を示している。比較対照できる白金濃度に

おいて、本特許請求の化合物は、 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$  触媒の場合と同様かあるいは、部分的にはより高い触媒活性 — SiH-置換度で測定する — を生じ、同時に生成物の粘度も比較的低い、ということとは部分的な網状化に導く副反応部分が明らかにより少ないことを証明している。

番号	触 媒		ppmPt (シリコンと ポリエーテルの 合計に対して)	SiH-置換度(%)				最終生成物粘度 mPa.s (20℃)
	ミリ グラム	化 合 物		滴 注 直 後	一 時 間 後	二・五 時 間 後	四 時 間 後	
1	45.8	シス- $[PtCl_2(NH_3)_2]$	80	87.9	99.0	99.5	-	464
2	22.9	"	40	86.6	97.8	98.2	98.8	372
3	5.7	"	10	86.9	97.0	97.9	-	351
4	1.1	"	2	24.2	76.8	84.9	93.9	372
5	790	$H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 10%1-プロパノール溶液	80	85.8	92.3	94.5	-	2683
6	395	"	40	84.1	93.5	93.7	94.1	882
7	98.8	"	10	77.8	92.1	93.1	93.4	414
8	19.8	"	2	37.7	70.0	76.1	85.2	328
9	49.0	シス- $[Pt(NO_3)_2(NH_3)_2]$	80	71.4	89.3	96.5	-	444
10	24.5	"	40	60.5	78.4	92.7	95.2	405
11	6.1	"	10	45.8	73.7	82.5	89.8	323

## 実施例 12

トルオール溶剤なしで実施例3を繰返した。  
SiH-置換度は2時間後98.4%であつた。得られた生成物は粘度が402 mPa・sであつた。

## 実施例 13

ポリオキシアルキレン部分が、エチレンオキシド80重量パーセントとプロピレンオキシド20重量パーセントとでできており、OH-基が第2級である、ヨウ素価43.8のアリルポリエーテルモノオール224g(約25%過剰)と、トルオール400mlとを、かきまぜ器、温度計、ガス導管及び蒸溜噴き出し管を備えたフラスコに用意して、トルオール約140mlを共沸蒸溜して乾燥した。乾燥と反応の進行は窒素の導入下で進められた。その後、フラスコには遊洗冷却器が取り付けられ、10 ppmの白金を5mlのトランス-[PtCl<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]の形で、105℃で添加した。5分後、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[(\text{CH}_2)_2\text{HSiO}]_{5.1}[(\text{CH}_2)_3\text{SiO}]_{0.9}$ の平均組成を有するシロキサン100gを20分間で滴注し、沈殿物は2.5時間、105℃でかきまぜた。

ル溶剤650ml中にて、10.2mlのシス-[PtCl<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]の形の白金10 ppmの存在下で置換反応せしめた。装置と操作は実施例13の場合と同じであつた。但し置換反応は75℃から80℃の温度で行つた。2時間の反応後、沈殿物を6gのペントナイトで処理した。SiH-置換度は99.2%となり、粘度は310 mPa・s(20℃)であつた。

## 実施例 16

実施例13において投入されたアリルポリエーテルモノオール(ヨウ素価43.8)269g(約20%過剰)と、平均的な化学式

$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[(\text{CH}_2)_2\text{HSiO}]_{5.6}[(\text{CH}_2)_3\text{SiO}]_{4.4}\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ を有する水素シロキサン142gとを、6.3mlのシス-[PtCl<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]の形の白金10 ppmの存在下、トルオール400ml中で置換反応せしめた。沈殿物はペントナイト2gで処理した。その他については、実施例13の条件が厳守した。SiH-置換度は97%であり、粘度は439 mPa・s(20℃)となつた。

その後ペントナイト3gを60℃で混合してかきまぜた。1時間後、沈殿物を尹過し、70℃、20 mbarで適宜に蒸溜してトルオール不在とした。得られた生成物は透明で殆ど無色であつた。分析の結果、SiH-置換度は97.1%であり、生成物の粘度298 mPa・s(20℃)であつた。

## 実施例 14

実施例が、2.5mlのトランス-[PtCl<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]の形で白金5 ppm添加、4時間の反応時間で繰返された。SiH-置換度は87%で、粘度は275 mPa・s(20℃)であつた。

## 実施例 15

第1級OH-基を有し、そのポリオキシアルキレン部分が、エチレンオキシド85重量パーセントとプロピレンオキシド15重量パーセントとから成っている、ヨウ素価43のアリルポリエーテルモノオール458g(約25%過剰)と、平均的な化学式

$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[(\text{CH}_2)_2\text{HSiO}]_{5.1}[(\text{CH}_2)_3\text{SiO}]_{0.9}\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ を有する水素シロキサン200gとを、トルオー

## 実施例 17

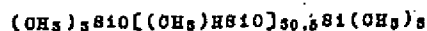
実施例13において投入されたアリルポリエーテルモノオール(ヨウ素価43.8)240g(約25%過剰)と、平均的な化学式

$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[(\text{CH}_2)_2\text{HSiO}]_{11.6}[(\text{CH}_2)_3\text{SiO}]_{4.4}\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ を有する水素シロキサン123gとを、5.6mlのシス-[PtCl<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]の形の白金10 ppmの存在下、トルオール360ml中で置換反応せしめた。置換反応は113℃ないし115℃で行われた。シロキサンを45分間で滴注し、沈殿物はペントナイト3gで処理した。その他については、実施例13の条件を厳守した。SiH-置換度は97.4%に達し、得られた生成物は粘度1057 mPa・s(20℃)であつた。

## 実施例 18

第2級OH-基を有し、そのポリオキシアルキレン部分が、エチレンオキシド15重量パーセントとプロピレンオキシド85重量パーセントから成っている、ヨウ素価17のアリルポリエーテルモノオール1260g(約10%過剰)と、平均的

な化学式



を有する水素シロキサン50gとを、40.3gのシス- $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ の形の白金20ppmの存在下、トルオール1300ml中で置換反応せしめた。沈殿物はベントナイト13gで処理した。その他については実施例13の条件を厳守した。SiH-置換度は89%に達し、粘度は2390 mPa・s (20℃)となつた。

#### 実施例19

$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (1-プロパノール中10%濃度)の形で白金20ppmを利用する点だけ変えて、実施例18が繰返された。得られた生成物はもはや流動性のないゲルであつた。

#### 実施例20

本特許で請求している化合物が反応



に対して与える影響はわずかであることを、この実施例で示そう。

第2級OH-基を有し、そのポリオキシアルキレ

基の形で投入された水素に関して0.012%の副反応に相当する程度であつた。SiH-置換度の測定結果は99.3%であつた。

#### 実施例21

OH-末端基の代りにメトキシ末端基を有するアリルポリエーテルが投入された。このポリエーテルはヨウ素価28.9であり、そのポリオキシアルキレン部分はエチレンオキッド80重量パーセントとプロピレンオキッド20重量パーセントからできている。メトキシ基で末端が閉じられているアリルポリエーテル313g(15%過剰)と、平均的な化学式



を有する水素シロキサン100gとを、シス- $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ の1%ジメチルフォルムアミド溶液1.27gの形の白金20ppmの存在下、トルオール400ml中で置換反応せしめた。沈殿物はベントナイト4gで処理した。その他については、実施例13の条件を厳守した。SiH-置換度は95.5%であり、粘度は339 mPa・s (20℃)

ン部分がエチレンオキッド78重量パーセントとプロピレンオキッド22重量パーセントとから成っている、ヨウ素価29.9のアリルポリエーテルモノオール433g(約25%過剰)を、平均的な化学式

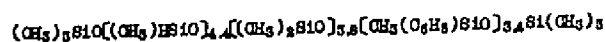
$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}]_{5.1}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_{0.8}\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ を有するシロキサン132gと、13gのシス- $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ の形の白金15ppmの存在下で置換せしめた。置換反応は下記のように実施された。即ち、

共沸で乾燥し、トルオール不凝となつたポリエーテルを、かきまぜ器、温度計、及びガス導管を備えた1リットルの4口フラスコに用意し、乾燥した窒素気流を100℃で導入しつつ加温した。引続いて、触媒と水素シロキサンを速かにポリエーテルに一度に加えた。窒素の導入を切離し、フラスコを完全に密閉して、沈殿物を2.5時間、100℃でかきまぜた。冷却後、反応生成物の上方に存在する気相中の水素含有量を測定した。得られた水素量は正味1.1mlであり、これはSiH-

であつた。

#### 実施例22

アリルアルコールへのプロピレンオキッドの付加により得られた、ヨウ素価86のアリルポリエーテルモノオール150g(約15%過剰)と、平均的な化学式



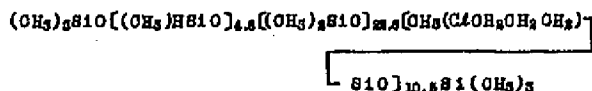
を有する水素シロキサン117gとを、トルオール150ml中で、4.1gのシス- $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ の形の白金10ppmの存在下で置換反応せしめた。その他については、実施例13におけると同じように厳守した。SiH-置換度は97.5%が得られた。

#### 実施例23

第2級OH-基を有し、そのポリオキシアルキレン部分がエチレンオキッド35重量パーセントとプロピレンオキッド65重量パーセントから成っている、ヨウ素価8.8のアリルポリエーテルモノ



オール346g(約25%過剰)と、平均的な化学式



を有する水素シロキサン71gとを、トルオール450ml中で、シス- $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ の1%ジメチルフォルムアミド溶液0.96gの形の白金15ppmの存在下で置換反応せしめた。沈殿物はペントナイト4gで処理した。その他については、実施例15の条件に相当させた。SiH-置換度は94.8%が得られ、生成物の粘度は1.580mPa・s(20℃)であつた。

#### 実施例24

かきまぜ器、温度計、逆流冷却器及びガス導管を備えた4口フラスコに、アリルグリシドエーテル(約10%過剰)と、5.7gのシス- $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ の形の白金10ppmとを用意した。窒素雰囲気、平均的な化学式



を有する水素シロキサン245gを、100℃、30分間で滴注した。沈殿物は100℃で1.5時間かきまぜた。その後、60℃でペントナイト3.7gを加えてかきまぜ、1時間後に沈殿物をろ過した。SiH-置換度は99%に達し、生成物の粘度は11.8mPa・s(20℃)であつた。

代理人 浅 村 皓  
外4名